



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 43 30 354 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 43 30 354.4
㉔ Anmeldetag: 8. 9. 93
㉕ Offenlegungstag: 9. 3. 95

㉖ Int. Cl.⁶:
C 08 F 4/00
C 08 F 12/00
C 08 F 20/00
C 08 J 3/24
C 08 K 5/15
C 09 J 4/00
C 09 K 3/10
C 09 D 133/00
C 09 D 125/00
// C 08 J 3/24, C 08 L
67:06, C 09 J 4/02

DE 43 30 354 A 1

㉗ Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

㉘ Erfinder:
Huver, Thomas, Dr., 40625 Düsseldorf, DE; Nowak,
Petra, 52066 Aachen, DE; Friese, Carsten, Dr., 22559
Hamburg, DE; Bergmann, Frank, 30823 Garbsen, DE

㉙ Durch Luftzutritt aktivierbare polymerisierbare Zusammensetzung mit olefinisch ungesättigten Verbindungen

㉚ Bestimmte Furanone eignen sich als Initiatorbestandteil für die radikalische Polymerisation von ungesättigten Verbindungen in Gegenwart von Luft. Dadurch ist eine gezielte Polymerisation mit einem N-freien Initiatorsystem möglich; So sind z. B. Klebstoffe und Dichtungs-, Beschichtungs- und Form-Massen zunächst lagerstabil über einen für die Praxis ausreichenden Zeitraum von mehreren Monaten und härten dann auf einfache Weise bei Zutritt von Luft bereits bei Raumtemperatur innerhalb einer Stunde aus.

DE 43 30 354 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Zusammensetzung, die eine durch Luftzutritt aktivierbare radikalisch polymerisierbare olefinisch ungesättigte Verbindung enthält. Die Erfindung betrifft auch deren Verwendung als Klebstoff und Dichtungsmasse sowie ihre Verwendung zur Beschichtung und Herstellung von Kunststoff-Formkörpern. Derartige Zusammensetzungen polymerisieren radikalisch bei Raumtemperatur.

Olefinisch ungesättigte Systeme bedürfen zur Härtung durch Peroxide oder Hydroperoxide insbesondere dann ausgewählter Starter bzw. Aktivatorsysteme, wenn die Reaktionsauslösung bei niederen Temperaturen, beispielsweise bei Raumtemperatur oder nur schwach erhöhten Temperaturen, erfolgen soll. Bekannt ist beispielsweise, daß ausgewählten tertiären Aminverbindungen mit partiell aromatischer Substitution am N-Atom eine solche Aktivatorfunktion zukommt. Bekannte Aktivatoren für die Polymerisationsauslösung, beispielsweise mittels Dibenzoylperoxid, sind insbesondere Dimethylanilin und Dimethyl-p-Toluidin.

Die Anmeldung DE 40 00 776 beschreibt Hydrazon-Verbindungen als Starter oder Hauptkomponente im Startersystem für die Aushärtung von olefinisch ungesättigten Verbindungen durch radikalische Polymerisation mittels Umgebungsluft.

Die DE 41 23 194 beschreibt eine durch Luftzutritt aktivierbare polymerisierbare Zusammensetzung, die eine olefinisch ungesättigte Verbindung und ein Hydrazon enthält. Darüber hinaus kann die Zusammensetzung auch noch eine Metallverbindung, ein Reduktionsmittel sowie — je nach Einsatzgebiet — einen Verdicker und Haftvermittler enthalten. Die Zusammensetzung eignet sich als Klebstoff sowie als Dichtungs-, Beschichtungs- und Formmasse.

Die genannten Zusammensetzungen enthalten Initiatorsysteme mit N-Verbindungen. Das kann in speziellen Fällen mit Nachteilen verbunden sein, z. B. sind tertiäre aromatische Amine in toxikologischer Hinsicht als bedenklich zu beurteilen, so ist das häufig verwendete N,N-Dimethyl-p-toluidin ein T-Stoff im Sinne der Gefahrstoffverordnung. Auch die Toxikologie der als Initiator verwendeten Hydrazone ist noch nicht ausreichend untersucht.

Es sind auch N-freie Initiatorsysteme bekannt, z. B. Metallverbindungen, die in der Zusammensetzung wenigstens anteilsweise löslich sind und sich von mehrwertigen Metallen ableiten. Schon seit langem sind derartige in organischen Lösungsmitteln und/oder in Bindemitteln hinreichend lösliche Metallverbindungen solcher Metalle als sogenannte Trockenstoffe zur Lufttrocknung von Anstrichmitteln, Firnissen und dergleichen auf Basis ungesättigter Öle bekannt. In Betracht kommen hier insbesondere hinreichend öllösliche Verbindungen solcher Übergangsmetalle, die zum Auftreten in mehreren Wertigkeitsstufen befähigt sind. Die Fähigkeit zur Härtungsbeschleunigung ist bei den einzelnen Komponenten unterschiedlich stark ausgeprägt. Vornehmlich kommen Verbindungen des Kobalts und/oder des Mangans in Betracht, aber auch Eisen wirkt härtungsbeschleunigend. Daneben und insbesondere in Kombination mit diesen hochwirksamen metallischen Komponenten können vergleichbare Verbindungen anderer Metalle eingesetzt werden, die gegebenenfalls auch zur Ausbildung mehrerer Wertigkeitsstufen befähigt sind. Eine ausführliche Darstellung solcher Systeme befindet sich beispielsweise in "Ullmann, Encyklopädie der technischen Chemie", 4. Auflage, Band 23 (1983), 421 bis 424.

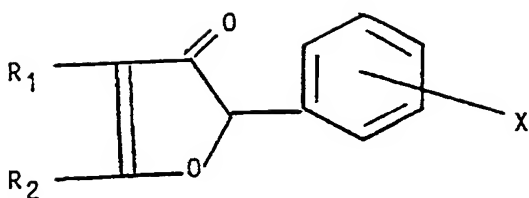
Derartige Metallverbindungen haben den Nachteil, daß sie in Kombination mit trocknenden Ölen als N-freie Initiatorsysteme keine praktikablen Starter für über eine radikalische Polymerisation ablaufende, schnellaushärtende Systeme wie z. B. Reaktionsklebstoffe liefern.

Nach E.P. Kohler ist bekannt, daß Furanone bei Kontakt mit Sauerstoff Hydroperoxide bilden [JA CS, 58 (1936), S. 264—267].

Die Erfindung geht von der Aufgabe aus, unter Benutzung des geschilderten vorbekannten Wissens neue Möglichkeiten für den praktischen Einsatz solcher Starter bzw. Aktivatoren und Aktivatorsysteme zu entwickeln, die frei von N-Verbindungen sind. Den Aktivatoren soll — in Abmischung mit radikalisch polymerisierbaren Stoffen bzw. Stoffgemischen der Praxis — die Fähigkeit immanent sein, durch Zutritt von Umgebungsluft aktivierbar zu sein. Diese Aktivierung soll in bevorzugten Ausführungsformen schon bei Raumtemperatur eintreten, gegebenenfalls ist eine Temperaturerhöhung vorgesehen. Ein besonders wichtiger Aspekt der Erfindung richtet sich auf Mehrstoffsysteme der genannten Art, die einfach durch Zutritt von Umgebungsluft bei Raumtemperatur zur Auslösung der Startreaktion einer radikalischen Polymerisation ungesättigter Systeme befähigt sind, und zwar bei zeitgesteuerter Aushärtung und vorbestimmbarer Topfzeit. Die Erfindung will in einer wichtigen Ausführungsform insbesondere einkomponentige lagerstabile Systeme schaffen, die in ihrer Applikationsform formbar, insbesondere pastös bis fließfähig sind und eine zur Verarbeitung hinreichende Topfzeit aufweisen, dann aber durch die einfache Einwirkung der Umgebungsluft formstabil aushärten.

Die erfindungsgemäße Lösung ist den Patentansprüchen zu entnehmen. Ihr liegt die Erkenntnis zugrunde, daß bestimmte Furanone als Initiatorbestandteil für die radikalische Polymerisation von ungesättigten Verbindungen bei Einwirkung von Luft verwendet werden können. Bei einer möglichst weitgehenden Ausschaltung von Radikalbildnern wie Sauerstoff, Peroxiden, Hydroperoxiden usw. ist die Zusammensetzung aber auch lagerstabil, d. h. über einen Zeitraum von mindestens 2, vorzugsweise mindestens 12 Monaten erfolgt bei Raumtemperatur keine Polymerisation, erkennbar an der praktisch unveränderten Viskosität. Zumindest ist sie für die jeweilige Anwendung noch brauchbar. Durch einfachen Luftzutritt bei Umgebungstemperatur oder erhöhter Temperatur wird jedoch die Polymerisation initiiert und innerhalb akzeptabler Zeit vervollständigt. Es ist somit möglich, einkomponentige Klebstoffe, Dichtungsmassen, Beschichtungsmassen und Formmassen herzustellen und praktisch ohne Aktivitätsverlust zu lagern. Der für die formgebende Verarbeitung benötigte offene Zeitraum des Systems kann weitgehend frei bestimmt werden. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen haben daher eine erhebliche praktische Bedeutung auf vielen anwendungstechnischen Gebieten.

Gegenstand der Erfindung ist daher eine lagerstabile Zusammensetzung, die eine radikalisch polymerisierbare olefinisch ungesättigte Verbindung und ein Furanon folgender allgemeiner Formel enthält



wobei

X ein inerter Substituent, der weder bei der Herstellung noch bei der Lagerung oder Anwendung eine chemische Bindung eingeht, und

R₁ und R₂ unabhängig voneinander H oder eine aromatische oder aliphatische Gruppe mit bis zu 40 C-Atomen ist, die ebenfalls den inerten Substituenten X enthalten kann, und wobei die C—C-Doppelbindung des Fünfringes auch hydriert sein kann.

Zu den "olefinisch ungesättigten Verbindungen" gehören alle acyclischen und cyclischen aliphatischen Kohlenwasserstoffe mit einer oder mehreren reaktionsfähigen Doppelbindungen im Molekül. Insbesondere zählen dazu alle Vinyl-Monomere, darüber hinaus aber insbesondere auch Acrylsäure, Methacrylsäure, Styrol und Butadien sowie deren Derivate. Sie können ganz oder teilweise auch in Form reaktiver vorgebildeter Oligomer- und/oder Polymer-Verbindungen vorliegen. Besonders bevorzugt sind Monomere oder Oligomere mit freien Carbonsäuregruppen.

Die erfindungsgemäßen Furanon-Verbindungen sind mono-, di- oder trisubstituiert. Bevorzugt werden die trisubstituierten Verbindungen. Die Reste R₁ und R₂ können lineare und/oder cyclische Alkylgruppen mit bis zu 40 C-Atomen, insbesondere mit 1 bis 8 C-Atomen sein, vorzuziehen sind aber aromatische Gruppen. Die Reste R₁ und R₂ und die Phenyl-Gruppe können unsubstituiert oder substituiert sein. Zu berücksichtigen ist hierbei, daß durch die Substitution dieser Reste insbesondere im Falle von Phenylgruppen ein gewisser Einfluß auf die Reaktivität des Aktivatorsystems genommen werden kann. So kann durch geeignete Substitution des Phenylrestes eine Reaktionsbeschleunigung dadurch erreicht werden, daß an sich bekannte Elektronen-schiebende Substituenten an diesem Phenylrest vorgesehen werden. Elektronen-schiebende und damit Reaktions-beschleunigenden Substituenten sind beispielsweise Alkyl-, Alkoxy- und/oder Halogensubstituenten am Phenylrest, umgekehrt wirken stark Elektronen-ziehende Substituenten von der Art der —NO₂-Gruppe verlangsamen auf den Reaktionsablauf ein.

Selbstverständlich kann der Phenyl-Ring noch weitere Substituenten enthalten, wenn sie die Starter-Funktion nicht stören.

Die Doppelbindung im Fünfring der Formel I kann auch hydriert sein.

Bevorzugtes Furanon ist das substituierte oder unsubstituierte 2,4,5-Triphenyl-furanon-3.

Der Reinheit der Zusammensetzung kommt für die gezielte Polymerisation, insbesondere für die Lagerung eine besondere Bedeutung zu. Der Sauerstoff kann durch Entgasung entfernt werden, z. B. mit Hilfe von Ultraschall, Vakuum oder auf chemischem Wege.

Es ist bekannt, daß Olefine und andere ungesättigte Verbindungen, insbesondere polymerisierbare Monomere für ihre Lagerung stabilisiert werden müssen. Dabei geht man von folgenden Grundtypen der Reaktion aus:

1. Stabilisierung gegen O₂ durch Zusatz von Antioxidantien und
2. Stabilisierung gegen Radikale durch Zusatz von Radikalinhibitoren.

Aus dem allgemeinen chemischen Wissen seien im nachfolgenden typische Stabilisatorkomponenten aufgezählt, wobei jeweils in Klammern hinter der speziellen Verbindung angegeben ist, welchem Mechanismus der Stabilisator zuzuordnen ist: Pyrogallol (1), O₂-inhibierte Acrylate (1), Hydrochinon (1, 2), Hydrochinonmonomethylether (1, 2), Butylhydroxytoluol (2) und Phenothiazin (2). Besondere Bedeutung zur Stabilisierung des Systems gegen unerwünschte vorzeitige Abreaktion sind Desoxygenatoren vom Typ des Triphenylphosphins sowie Jod-Lösungen. Ihre Menge bemißt sich nach den Einsatzzweck. Sie kann im Einzelfall durch fachgerechte Überlegungen und/oder durch Vorversuche einfach ermittelt werden. Ganz allgemein beträgt der Gewichtsanteil an Stabilisatoren höchstens 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung. Eine zu hohe Menge verzögert die gewünschte Polymerisation bei Zutritt von Luft.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung enthält vorzugsweise auch noch einen Zusatz an Metallverbindungen, die in mehreren Wertigkeitsstufen auftreten können. Besonders aktiv können hier ausgewählte Vertreter der Übergangsmetalle sein. Der jeweiligen Auswahl des Metalls kann unter anderem geschwindigkeitsbestimmender Charakter zur Polymerisationsauslösung zukommen. Bei Raumtemperatur hochaktive Komponenten leiten sich z. B. vom Kupfer, Kobalt, Vanadium und/oder Mangan ab. Verbindungen des Eisens kommt allerdings eine besondere Bedeutung und gute Reaktionsbeschleunigung zu. Für das für viele Anwendungsgebiete besonders vorteilhafte Arbeiten bei Raumtemperatur eignen sich insbesondere Eisen-, Kobalt- und/oder Manganverbindungen, gegebenenfalls in Abmischung mit weiteren metallischen Komponenten wie Verbindungen des Blei, Cer, Calcium, Barium, Zink und/oder Zirkon. Es kann hier auf die einschlägige Fachliteratur verwiesen werden, vergleiche beispielsweise die zitierte Veröffentlichung in "Ullmann" a.a.O. sowie die dort zitierte Vor-Literatur.

Die hier betroffenen Metalle werden in Form solcher Verbindungen eingesetzt, daß sie wenigstens anteilsweise im Gesamtsystem löslich sind. Es kommen dabei sowohl seifenartige Metallverbindungen als auch in anderer Form insbesondere komplex an organische Reste gebundene Typen in Betracht. Typische Beispiele für das

Arbeiten im Sinne des erfindungsgemäßen Handelns ist die Verwendung entsprechender Metallnaphthenate bzw. Metallacetylacetonate. Besteht eine hinreichende Löslichkeit von anorganischen Salzen im System, dann ist allerdings auch die Verwendung solcher anorganischer Systeme möglich. Ein typisches Beispiel hierfür ist das Eisenchlorid, das bei seinem Einsatz im erfindungsgemäßen System eine deutlich beschleunigende Wirkung zeigt.

Es kann zweckmäßig sein, die Metallverbindungen jeweils in einer niedrigen Wertigkeitsstufe des Metalls — beispielsweise also als Kobalt (II) oder Mangan (II) — einzusetzen. In anderen Fällen eignet sich auch die Verwendung der Metallverbindung in der höheren Wertigkeitsstufe des Metalls. So kann beispielsweise Eisen auch in Form der Fe^{3+} -Verbindungen verwendet werden.

Die erfindungsgemäß gewünschtenfalls mitverwendeten Aktivatorkomponenten der hier betroffenen Art sind die vielfältigen Mischungskomponenten mit Reduktionswirkung, wie sie in üblichen Redoxsystemen zur Polymerisationsauslösung eingesetzt werden. Verwiesen wird auf die einschlägige umfangreiche Literatur, beispielsweise W. Kern, Makromol. Chem. 1, 249 (1947) sowie C. Srna, Angew. makromol. Chem. 9, 165 (1969) sowie das allgemeine Fachwissen, wie es z. B. beschrieben ist in Houben Weyl "Methoden der organischen Chemie" Band 14/1, 263 bis 297.

Als besonders aktiv hat sich hier die Klasse der α -Hydroxyketone, beispielsweise mit ihren Vertretern Butyrolin, Benzoin oder Azetoin erwiesen. Die Lehre der Erfindung ist jedoch keineswegs hierauf eingeschränkt. Wesentlich ist, daß diese Stoffklasse in den erfindungsgemäß eingesetzten Aktivatorsystemen zwar eine wichtige reaktionsbeschleunigende Funktion übernehmen können, daß jedoch ihre Mitverwendung nicht zwingend ist.

Starter bzw. Aktivatorsysteme aus den hier geschilderten Hauptkomponenten Furanonverbindung, wenigstens anteilsweise löslicher metallischer Trockenstoff und/oder gewünschtenfalls mitverwendeter Beschleuniger sind in der Lage, nach Aufnahme von Umgebungsluft alle die radikalisch polymerisierbaren olefinisch ungesättigten Systeme zu initiieren, die bisher mit den verschiedenartigsten insbesondere N-haltigen Startersystemen eingesetzt werden.

Zur Definition der weiteren Bestandteile der erfindungsgemäßen Zusammensetzung kann auf die umfangreichen Angaben der einschlägigen Literatur Bezug genommen werden, die sich mit der Herstellung und Verarbeitung von Systemen beschäftigt, die auf Basis olefinisch ungesättigter radikalisch polymerisierbarer Verbindungen aufgebaut sind. In der Fachwelt steht heute eine außerordentlich große Zahl von Stoffsystemen dieser Art zur Verfügung, die auf den jeweiligen Einsatzzweck in ihren Eigenschaften zugeschnitten sind. Olefinisch ungesättigte Reaktivsysteme können dabei auf der Grundlage ausgewählter radikalisch polymerisierbarer ethylenisch ungesättigter Verbindungen oder auf Basis von Mischungen mehrerer Typen solcher Verbindungen aufgebaut sein. Die ethylenisch ungesättigten polymerisierbaren Komponenten können dabei einfunktionelle Verbindungen und/oder multifunktionelle Reaktivkomponenten sein.

Um eine schnelle Polymerisation bei vorzugsweise Kontakt mit der Luft zu erreichen, sollte vorzugsweise eine Zusammensetzung gewählt werden, die eine Anfangsviskosität von wenigstens etwa 30 bis 100 mPa·s, bevorzugt von wenigstens etwa 200 oder 300 mPa·s aufweisen. Ein besonders sicheres Anspringen der Polymerisationsreaktion kann bei Systemen erwartet werden, deren Anfangsviskosität wenigstens etwa 500 mPa·s und insbesondere wenigstens etwa 1000 mPa·s beträgt. Alle diese Viskositätswerte sind bestimmt als Brookfield-Viskosität. Handelsübliche Klebstoffsysteme zeigen bekanntlich Viskositäten von wenigstens etwa 3000 mPa·s und insbesondere Viskositätswerte im Bereich bis etwa 10000 mPa·s. Materialien dieser Art sind verständlicherweise für die Verarbeitung im Sinne der Erfindung hervorragend geeignet. Die Erfindung ist aber darauf keineswegs eingeschränkt. Auch wesentlich dünner-viskose Systeme bei spielsweise streichfähige Lacksysteme — die insbesondere als lösungsmittelfreie Systeme Verwendung finden — sind für den Mechanismus der hier beschriebenen Reaktionsauslösung geeignet, sofern die geschilderten Mindestwerte für die Anfangsviskosität des formgestaltend zu verarbeitenden Materials eingehalten werden. Entsprechendes gilt für andere Einsatzgebiete, beispielsweise für die Herstellung von Kunststoffformteilen auf der Basis von Styrol/ungesättigten Polyesterharzen.

Die erforderlichen Anfangsviskositätswerte können insbesondere durch Stoffgemische eingestellt werden, die einen hinreichenden Gehalt an oligomeren und/oder polymeren Komponenten gegebenenfalls in Abmischung mit niedermolekularen ungesättigten, bei Raumtemperatur flüssigen Komponenten wie (Meth)acrylate aufweisen. Entsprechend viskose Massen können aber auch ausschließlich aus Vorkondensaten geeigneter Fließfähigkeit bestehen. Im einzelnen gilt hier das umfangreiche Wissen der Fachwelt zu solchen durch Radikalpolymerisation härtbaren ethylenisch ungesättigten Stoffgemischen.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Mehrstoffgemische sind im allgemeinen als Einkomponentensysteme ausgebildet, die bis zum Einsatz vor Zutritt von Luft geschützt gehalten werden. Sie können allerdings auch als Mehrkomponentensysteme vorgesehen sein. Zum praktischen Einsatz des Systems werden dann die Komponenten miteinander vermischt. Die offene Topfzeit des Systems kann durch geeignete Auswahl und Anpassung der Hauptkomponenten des Aktivatorsystems geregelt werden, so daß also auch hier die Auslösung der Startreaktion und damit letztlich die Aushärtung des Systems unter Umgebungsbedingungen an der Luft möglich ist. In einer Ausführungsform der Erfindung liegen die betroffenen Mehrstoffgemische aus Aktivatorsystem und polymerisierbaren Komponenten als auch bei Luftzutritt nicht-reaktives 2-Komponenten-Systeme vor. Hierbei ist es dann besonders bevorzugt, die Hauptkomponenten der erfindungsgemäß eingesetzten Aktivatorsysteme so voneinander zu trennen, daß die Furanon-Verbindung getrennt von den Metallverbindungen gehalten ist. Beide Komponenten können dann im allgemeinen ethylenisch ungesättigte Reaktivmasse enthalten. Zur Verarbeitung bedarf es nur der Vermischung dieser beiden getrennt gehaltenen Komponenten, der Formgebung während der offenen Topfzeit des Systems und des Zutritts der Umgebungsluft.

Die Erfindung erlaubt jeweils die Zusammenstellung optimierter Werkstoffgemische. Unter Wahrung der erfindungsgemäßen Gesetzmäßigkeiten können lösliche und/oder unlösliche Füllstoffe, Elastifizierungsmittel, Verdickungsmittel, Thixotropierungsmittel, Pigmente, Haftvermittler und dergleichen mitverwendet werden,

ohne daß die Funktionsfähigkeit des erfindungsgemäßen Startersystems gefährdet ist. Voraussetzung hierfür ist natürlich, daß durch Auswahl der Hilfs- und Füllstoffe sichergestellt ist, Störungen in der Interaktion der Starterkomponenten auszuschließen. Hierzu gilt allgemeines chemisches Wissen.

In den Mehrstoffgemischen der Erfindung machen die Startergemische bevorzugt nicht mehr als etwa 15 Gew.-% und insbesondere nicht mehr als etwa 10 Gew.-% — jeweils bezogen auf das Gewicht des Gesamtsystems — aus. Je nach Aktivität der eingesetzten Komponenten kann dabei das Gewicht des Startergemisches sehr stark abgesenkt werden und beispielsweise bis in den Bereich von etwa 0,1 Gew.-% oder wenigstens etwa 0,5 Gew.-% verringert werden. Besonders geeignet können Mengen des Startersystems von wenigstens etwa 1 Gew.-% sein, bevorzugt bis zu etwa 10 Gew.-%. Alle diese Angaben beziehen sich dabei einerseits auf das Gesamtgewicht der erfindungsgemäßen Zusammensetzung und das Gesamtgewicht der drei Hauptkomponenten des Startersystems.

Die drei zuvor genannten Komponenten des Startersystems können dabei vorzugsweise in den folgenden Mengenverhältnissen eingesetzt werden — in Gew.-% bezogen auf das Gesamtsystem:
Furanon-Verbindungen: wenigstens etwa 0,1 Gew.-%, zweckmäßig 0,5 bis 12 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 8 Gew.-% lösliche Metallverbindung: 0 bis 5, vorzugsweise 0 bis 3, insbesondere 0,005 bis 3 Gew.-%.

Desoxygenator: 0 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 1 Gew.-%.

Als in der Praxis vielseitig verwendbare und gebräuchliche Mischungen radikalisch polymerisierbarer Massen werden Stoffgemische von Oligomer- und/oder Polymersubstanzen zusammen mit ethylenisch ungesättigten Monomeren niederen Molekulargewichts eingesetzt. Die Mischungskomponenten höheren Molekulargewichts sind dabei häufig in den Monomeren wenigstens anteilsweise löslich. Stoffgemische dieser Art sind für die Verarbeitung im Sinne der Erfindung besonders geeignet. Der Gehalt an Monomeren — beispielsweise vom Typ (Meth)acrylate, des gegebenenfalls substituierten Styrols und/oder des Acrylnitrils — liegt im allgemeinen bei wenigstens 10 Gew.-%, bevorzugt bei wenigstens etwa 20 Gew.-% und kann in vielen Anwendungsfällen wenigstens etwa 40 Gew.-% ausmachen. Gew.-% hier jeweils auf das reaktionsbereite fertige Gemisch bezogen. Die Monomerkomponente kann dabei die gewichtsmäßig gesehen weitaus überwiegende Komponente sein, so daß also beispielsweise 60 bis 80 Gew.-% der Gesamtmasse durch das niedermolekulare Monomere gebildet werden. Wie zuvor dargestellt ist hier allerdings darauf zu achten, daß durch die Mitverwendung einer hinreichenden Menge an Verbindungen höheren Molekulargewichts und/oder durch sonstige Eindickungsmittel die wenigstens leicht erhöhte Anfangsviskosität der Stoffgemische zur sicheren Reaktionsauslösung bei Luftzutritt gewährleistet ist.

In charakteristischen Anwendungsbeispielen, die als bevorzugte Ausführungsformen in den Rahmen der Erfindung fallen, sind diese Einsatzbedingungen ohnehin gewährleistet. Ohne einen Anspruch auf Vollständigkeit seien hier die folgenden Beispiele genannt: Aerob härtende Dichtungs- und Klebstoffsysteme, streichfähige Mittel für die Oberflächenbeschichtung mit polymerisierbaren insbesondere lösungsmittelfreien Lacken und Anstrichmittel im Sinne von streichfähigen lufttrocknenden Lacksystemen sowie die Herstellung von Formteilen unter Reaktionsauslösung durch Einwirkung von Umgebungsluft, beispielsweise auf Basis von Styrol/ungesättigte Polyesterharze.

Beispiele

Für die nachfolgenden Beispiele wurden die ethylenisch ungesättigten Verbindungen (nachfolgend auch Monomere genannt) von evtl. vorhandenen Inhibitoren befreit und, soweit möglich, destillativ gereinigt. Bei schwerflüchtigen, nicht destillierbaren Monomeren wurde durch Evakuieren und anschließendes mehrstündiges Durchleiten von N_2 gelöster Sauerstoff entfernt. Die Monomeren wurden unter Inertgas (N_2 oder Ar) gelagert und entnommen.

Die Furanone wurden nach literaturbekannten Vorschriften hergestellt (siehe z. B. F.P. Kohler et al. JACS 58, 264/1936) und unter Inertgas gelagert und entnommen.

Zur Bestimmung der Gelierzeit werden 100 mg Klebstoff auf ein Fe-Blech tropfenförmig aufgetragen und visuell bzw. mittels einer Präpariernadel die Zeit bestimmt, in der sich eine Haut gebildet hat oder der flüssige Klebstoff in einen Gelzustand übergegangen ist.

Zur Bestimmung der Aushärtungszeit der polymerisationsfähigen Mehrstoffgemische werden 100 mg der unter Inertgas formulierten Mischung in einem Uhrglas der Umgebungsluft ausgesetzt. Die Mischung ist dann ausgehärtet, wenn sich die gesamte Probenmenge in einen thermoplastischen oder duroplastischen Festkörper umgewandelt hat.

Für Verklebungen werden Prüfkörper nach DIN 53 281 mit der polymerisierbaren Mischung versehen und vor dem Fügen eine definierte Zeit (90 bis 600 s) der Umgebungsluft ausgesetzt.

Die Zugscherprüfungen werden nach DIN 53283 an einschnittig überlappten (250 mm²)-Proben durchgeführt. Die Beispiele wurden nach folgenden allgemeinen Verfahren durchgeführt:

In einem mit N_2 gefüllten Mehrhalskolben wurde das Monomere vorgelegt und darin das Verdickungsmittel gelöst, oder es wurde gleich eine Mischung eingesetzt. Anschließend wurde die Metall-Verbindung, der Aktivator, der inhibierende Stabilisator sowie ein Haftvermittler zugesetzt, wobei wiederum auf Ausschluß von Sauerstoff geachtet wurde. Die homogenisierte Mischung wurde auf -196°C abgekühlt, der Kolben auf 0,67 hPa evakuiert und anschließend auf Raumtemperatur erwärmt. Durch mehrmaliges Wiederholen dieses Gefrier-/Tau-Zyklus wurde restlicher Sauerstoff aus dem System entfernt. Nun wurde die Furanon-Verbindung zugegeben und wiederum wie oben angegeben entgast. Das Gemisch wurde unter Inertgas aufbewahrt.

Die Beispiele zeigen die Brauchbarkeit des neuen Initiatorsystems für die radikalische Polymerisation unter praxisgerechten Bedingungen.

Die Zusammensetzungen bestanden aus folgenden Komponenten (in Gewichtsteilen) und hatten folgende

Eigenschaften:

5

B e i s p i e l e

1

2

3

10

1. Komponenten

15

Methylmethacrylat

50

50

50

2,4,5-Triphenyl-furanon-3

6

6

6

Polyacrylat

40

40

40

20

Metallverbindung

-

Cu-Naph-
thenatFeIII-
acetyl-
acetonat

25

1

1,3

Reduktionsmittel

-

-

Butyrolin

30

2

Haftvermittler

-

-

Methacryl-
oxyloxy-
ethyl-
phosphat

35

0,5

40

2. Eigenschaften

45

Gelierziet [min]

20

13

38

Aushärtungszeit [min]

60

60

85

Zugscherfestigkeit [N/mm²]

50

Fe/Fe

12,6

PVC/PVC

2,9

55

60

65

Beispiele

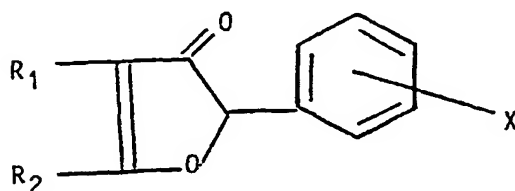
| | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---|--------------------------------|--------|-----------|------------------------------|
| <u>1. Komponenten</u> | | | | |
| Monomer, Gew.-Teile | MMA 50 | MMA 50 | HPMA 80 | HPMA 80 |
| 2,4,5-Triphenyl-furanon-3 | 3,6 | 3,6 | 6 | 6 |
| Polyacrylat | 12,5 | 12,5 | - | - |
| Polyurethan-Methacrylat | - | - | 20 | 20 |
| Metallverbindung | Co(II)-acetyl acetonat 0,05 | - | - | Fe(III)acetyl- acetonat 1 |
| Reduktionsmittel | - | - | - | - |
| Stabilisator | - | - | NaI, 0,05 | NaI 0,05 |
| Methacryloyloxyethylphosphat | 0,3 | 0,3 | 0,5 | 0,5 |
| <u>2. Eigenschaften</u> | | | | |
| Gelierzzeit [min] | 30 | 30 | 42 | 6 |
| Aushärtungszeit [min] | 85 | 85 | | 60 |
| Zugscherfestigkeit [N/mm ²] | | | | |
| Fe/Fe | 20,9 | 6,4 | 17,2 | 16 |
| PVC/PVC | 9,6 | 9,9 | 1,3 | |

Abkürzungen

| | |
|-----------------------------|---|
| MMA | = Methylmethacrylat |
| HPMA | = Hydroxypropylmethacrylat |
| Polyurethan- methacrylat | = Umsetzungsprodukt aus 1 mol Polypropylenglykol (MW 2000) 2 mol 4,4'-Diisocyanato- diphenylmethan (MDI) 2 mol Hydroxyethyl- methacrylat |

Patentansprüche

1. Durch Luftzutritt aktivierbare polymerisierbare Zusammensetzung, die eine radikalisch polymerisierbare olefinisch ungesättigte Verbindung und ein Furanon folgender allgemeiner Formel enthält



wobei

X ein inerter Substituent, der weder bei der Herstellung noch bei der Lagerung oder Anwendung eine chemische Bindung eingeht, und

R₁ und R₂ unabhängig voneinander H, eine aromatische oder aliphatische Gruppe mit bis zu 40 C-Atomen ist, die ebenfalls den inerten Substituenten X enthalten kann, und wobei die C—C-Doppelbindung des Fünfringes auch hydriert sein kann.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein- und/oder multifunktionell olefinisch ungesättigte polymerisierbare Verbindungen und dabei bevorzugt Acryl- und/oder Methacrylsäure, Acrylat- und/oder Methacrylat-Verbindungen bzw. -Systeme, Styrol bzw. Styrol-Derivate und/oder Acrylnitril enthaltende Komponenten verwendet werden, die auch ganz oder teilweise in Form reaktiver vorgebildeter Oligomer- und/oder Polymer-Verbindungen vorliegen können.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Furanon ein substituiertes oder unsubstituiertes 2,4,5-Triphenyl-furanon-3 ist.

4. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, 2 oder 3, gekennzeichnet durch einen Zusatz an Stabilisatoren gegen Radikale und O₂-Einwirkung, vorzugsweise Triphenylphosphin und Jod.

5. Zusammensetzung gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, gekennzeichnet durch einen Zusatz an Metall-Verbindungen, die in mehreren Wertigkeitsstufen auftreten können, als Aktivator, insbesondere Fe, Co, Mn oder V.

6. Zusammensetzung gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie formgebend verarbeitbar ist und eine Viskosität von wenigstens 100, vorzugsweise 300, insbesondere 500 mPa·s (Brookfield) aufweist.

7. Zusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, gekennzeichnet durch folgende Gewichts-Anteile in Gewichts-Prozent, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung:

- wenigstens 20, vorzugsweise wenigstens 40 Gew.-% an olefinisch ungesättigter Verbindung,
- wenigstens 0,1, vorzugsweise 0,5 bis 12 und insbesondere 1 bis 8 Gew.-% an Furanon,
- 0 bis 5, vorzugsweise 0,01 bis 1 Gew.-% an Stabilisator,
- 0 bis 5, vorzugsweise 0 bis 3 und insbesondere 0,005 bis 3 Gew.-% an Metallverbindung sowie
- 0 bis 80, vorzugsweise 5 bis 50 Gew.-% an Hilfsstoffen entsprechend der Verwendung der Zusam-

mensetzung, z. B. Füllstoffe, Pigmente, Verdickungsmittel, Haftvermittler, Reduktionsmittel und Elastifizierungsmittel.

8. Verwendung der Zusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7 als Klebstoff und Dichtungsmasse, die durch Einwirkung von Umgebungsluft und insbesondere bei Umgebungstemperatur binden, wobei die olefinische Verbindung vorzugsweise eine Acrylat- oder eine Methacrylat-Verbindung ist und wenigstens teilweise darin ein Polymeres gelöst ist, so daß die Viskosität oberhalb von 500 mPa·s liegt, insbesondere im Bereich von etwa 3000 bis 10 000 mPa·s. 5
9. Verwendung der Zusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Oberflächenbeschichtung und Herstellung von Kunststoff-Formteilen, die durch Einwirkung von Umgebungsluft und insbesondere bei Umgebungstemperatur aushärten. 10
10. Verwendung des Furanons nach Anspruch 1 oder 3 als Initiatorbestandteil für die radikalische Polymerisation von ungesättigten Verbindungen. 15
11. Initiatorsystem für die radikalische Polymerisation von ungesättigten Verbindungen in Gegenwart von Luftsauerstoff, enthaltend das Furanon nach Anspruch 1 oder 3 und die Metallverbindung nach Anspruch 5. 20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -